

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re application of :
Setsuo KAJIWARA et al. :
Serial No. NEW : **Attn: APPLICATION BRANCH**
Filed March 12, 2004 : Attorney Docket No. 2004_0409

ALLOY-BASED NANO-CRYSTAL TEXTURE
AND METHOD OF PREPARING THE SAME
**(Rule 1.53(b) Continuation
of Serial No. 10/419,119,
Filed April 21, 2003)**

THE COMMISSIONER IS AUTHORIZED
TO CHARGE ANY DEFICIENCY IN THE
FEES FOR THIS PAPER TO DEPOSIT
ACCOUNT NO. 23-0975

CLAIM OF PRIORITY UNDER 35 USC 119

Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

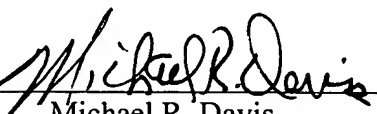
Sir:

Applicants in the above-entitled application hereby claim the date of priority under the International Convention of Japanese Patent Application No. 024653/1997, filed February 7, 1997, as acknowledged in the Declaration of this application.

A certified copy of said Japanese Patent Application is submitted herewith.

Respectfully submitted,

Setsuo KAJIWARA et al.

By 
Michael R. Davis
Registration No. 25,134
Attorney for Applicants

MRD/edg
Washington, D.C. 20006-1021
Telephone (202) 721-8200
Facsimile (202) 721-8250
March 12, 2004

日 本 国 特 許 庁

PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日

Date of Application:

1 9 9 7 年 2 月 7 日

出 願 番 号

Application Number:

平成 9 年特許願第 0 2 4 6 5 3 号

出 願 人

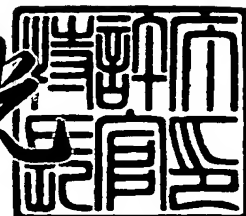
Applicant (s):

科学技術庁金属材料技術研究所長

1 9 9 8 年 3 月 2 0 日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Patent Office

荒井 寿光



出証番号 出証特平 1 0 - 3 0 1 8 5 4 9

【書類名】 特許願

【整理番号】 P879

【特記事項】 特許法第30条第1項の規定の適用を受けようとする特許出願

【提出日】 平成 9年 2月 7日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 C30B 29/52
C22F 1/00

【発明の名称】 合金系ナノ結晶集合体とその製造方法

【請求項の数】 6

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県つくば市千現1丁目2番1号
科学技術庁金属材料技術研究所内

【氏名】 梶原 節夫

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県つくば市千現1丁目2番1号
科学技術庁金属材料技術研究所内

【氏名】 菊池 武丕児

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県つくば市千現1丁目2番1号
科学技術庁金属材料技術研究所内

【氏名】 小川 一行

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県つくば市天王台1丁目1番1号
筑波大学物質工学系内

【氏名】 宮崎 修一

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県つくば市天王台1丁目1番1号
筑波大学物質工学系内

【氏名】 松永 健
【特許出願人】
【識別番号】 390002901
【氏名又は名称】 科学技術庁金属材料技術研究所長 岡田 雅年
【提出物件の目録】
【物件名】 明細書 1
【物件名】 図面 1
【物件名】 要約書 1
【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 合金系ナノ結晶集合体とその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 非晶質状態が形成され得る合金系において、結晶粒中にナノスケールの結晶が同一の結晶方位に配向された状態の結晶集合体として存在することを特徴とする合金系ナノ結晶集合体。

【請求項2】 その組成が、化学量論組成から約1～5%だけ析出物を生成しやすい方向にずれている請求項1の合金系ナノ結晶集合体。

【請求項3】 ナノスケールの結晶の径が約10～60nmで、結晶粒の径が約1～10μmである請求項1または2の合金系ナノ結晶集合体。

【請求項4】 Ti-Ni系合金、Ti-Co系合金、Ti-Al系合金、またはFe-Al系合金である請求項1ないし3のいずれかの合金系ナノ結晶集合体。

【請求項5】 非晶質状態が形成され得る合金系において、非晶質状態の合金を結晶化温度以下の温度で加熱処理することを特徴とするナノスケールの結晶が同一の結晶方位に配向された状態の結晶集合体として存在する合金系ナノ結晶集合体の製造方法。

【請求項6】 その組成が、化学量論組成から1～5%だけ析出物を生成しやすい方向にずれている請求項5の合金系ナノ結晶集合体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

この出願の発明は、ナノ結晶集合体とその製造方法に関するものである。さらに詳しくは、この出願の発明は、材料を強靱化して、いわゆるスーパーメタルの実現に有用なナノ結晶集合体とその製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術とその課題】

従来より、合金系材料の強靱化のための方法として、結晶粒の大きさをより小さくすることが様々な試みられてきている。このような方法によって、これまで

にもかなりの高強度な材料が実現されてきている。

しかしながら、従来の技術には組成や熱処理方法の工夫にもかかわらず、これまでの強度レベルをさらに大きく向上させることには限界があり、たとえば10倍以上にまで飛躍的に強度を向上させるにはこれまでの技術では難しく、従来の技術的知識とは本質的に異なる新しい知見が必要とされているのが実情であった。

【0003】

そこで、この出願の発明は、以上のような従来の技術的限界を克服し、画期的なブレイクスルーを可能とする新しい実用化材料とそのための簡便な製造法を提供することを目的としている。

【0004】

【課題を解決するための手段】

この出願の発明は、上記の通りの課題を解決するものとして、非晶質状態が形成され得る合金系において、結晶粒中にナノスケールの結晶が同一の結晶方位に配向された状態の結晶集合体として存在することを特徴とする合金系ナノ結晶集合体を提供する。

【0005】

また、この出願の発明は、非晶質状態が形成され得る合金系において、非晶質状態の合金を結晶化温度以下の温度で加熱処理することを特徴とするナノスケールの結晶が同一の結晶方位に配向された状態の結晶集合体として存在する合金系ナノ結晶集合体の製造方法を提供する。

【0006】

【発明の実施の形態】

さらに詳しく発明の実施の形態について説明すると、まず、この出願の発明のナノ結晶集合体は、ナノスケール、つまり100ナノメートル(nm)以下の単位で表わされる超微小径の結晶の大きさを持つナノ結晶が、普通の意味の結晶粒、たとえばミクロンメートル(μm)スケールの微細結晶粒の中において、同一の結晶方向に配向された状態で、たとえば数万個も存在しているという特有の構造を有している。

【0007】

このようなナノ結晶集合体は、その組成が化学量論組成からずれており、しかも非晶質状態が形成され得る合金系であるという特徴も有している。組成が、析出物が生成しやすい側にずれていれば、非晶質から結晶となったときに、余分の原子を均一固溶体として含んでいることが著しく困難となる。そのため結晶化と同時に、結晶となった部分は化学量論組成をもつ規則合金となり、過剰成分側元素の余分の原子は非晶質相にはきだされる。これがある量以上となると板状整合析出物を析出して境界をつくり、結果的にナノ結晶を作り出す。その過程を繰り返し、同一結晶方位をもったナノ結晶集合体を創製する。

【0008】

より具体的に例示すると、この発明の合金系ナノ結晶集合体においては、その組成は、好ましくは化学量論組成より約1～5%だけ析出物を生成しやすい方向にずれていることである。たとえばTi-Ni合金では、Ti側（Ti過剰側）にずれていることが考えられる。このようなずれは、合金系の状態図より適宜に定められることになる。そして、合金系としては、たとえばTi-Ni系合金、Ti-Co系合金、Ti-Al系合金、Fe-Al系合金等が例示されることになる。そして、たとえば、ナノスケールの結晶の径は約10～60nmで、結晶粒の径は約1～10μm程度のものが例示されることになる。

【0009】

この発明のナノ結晶集合体は、その生成の観点からみれば、非晶質から結晶化する過程で生ずるため、非晶状態が実現される合金系に属する合金でなければならない。つまり、たとえば、Ti-Ni、Ti-Al、Ti-Co、Fe-Alの合金系、およびこれらの合金と同様な状態図を示す合金系においてこの発明のナノ結晶集合体を製造することが可能となる。

【0010】

また、この発明のナノ結晶集合体の生成では、結晶化と同時に化学量論組成を有する規則格子を形成し、余分の合金元素を析出物としてナノ結晶粒と非晶質相との界面に放出するという機構に基づいているため、化学量論組成から少し析出物を生成しやすい方向にずれている合金系であることが必要である。

そして、その生成は、非晶質状態の合金を結晶化温度以下の温度で加熱処理することにより可能とされる。

【0011】

この発明によって提供される材料の降伏強度は、極微細といわれる $1\sim 2\ \mu\text{m}$ の粒径から構成される材料と比較した場合でも約10倍の強度となり、また通常の結晶粒 $20\sim 40\ \mu\text{m}$ と比較すると約30倍にもなる。しかも、同一結晶方位のナノ結晶から構成されているため、伸縮性に富み、破断しにくい。

さらに、この発明においては、非晶質からの結晶化において、規則化の傾向と析出の方向を巧みに組み合わせた方法で、適当な合金系さえあれば、極めて簡単に実用化することが可能であり、いわゆるスーパーメタルといわれる特性をも具現できる。

【0012】

以下、実施例を示し、この発明の実施の形態についてさらに詳しく説明する。

【0013】

【実施例】

Ti-Ni合金が等組成からTi側(Ti過剰)にずれているTi-48.2 at%Ni合金の非晶質状態の材料を結晶化温度(737 K)よりも約50 K低い温度で熱処理することによって、 $20\sim 40\ \mu\text{m}$ 径のナノ結晶が生成された。これらはその集合体として約 $1\sim 2\ \mu\text{m}$ の径のいわゆる結晶粒をつくっていることが確認された。図1は、687 Kの温度で2時間焼鈍したときに形成される結晶粒の通常電子顕微鏡による写真であり、図2は、この図1における一つの結晶粒が、極めて多数の $20\sim 40\ \text{nm}$ の径のナノスケール結晶から構成されていることを示している電子顕微鏡写真である。

【0014】

さらに詳しく説明すると、添付した図面の図3は、生成されたナノ結晶集合体の、 $[111]\text{bcc}$ 方位から電子線を入射した場合の高分解能電子顕微鏡写真であり、図4は、図3の白枠部分の拡大写真である。原子列、格子面の像より隣接したナノ結晶が全く同一結晶方位であることがわかる。さらに、隣接ナノ結晶粒間には非晶質部分も存在していることがわかる。

【0015】

図5は、生成されたナノ結晶集合体の、 $[001]$ bcc 方位から電子線を入射した場合の高分解能電子顕微鏡写真であり、図6は、図5の白枠部分の拡大写真である。隣接したナノ結晶との境界面に板状析出物が確認される。そして、図6に示されているように、白く輝いてみえる部分が析出物であり、(b.c.t.)構造を有しており、この境界面には非晶質部分も観察される。

【0016】

添付した図面の図7は、隣接するナノ結晶の境界面に生じた析出物 (b.c.t.) の原子配列を示したものである。さらに、図8～図10は、同一方向であるナノ結晶の形成過程を示す模式図である。

図8は、 $[001]$ bcc 方位から観察した図であり、図9は、 $[111]$ bcc 方位から観察した図である。ハッチングした部分は析出物を示す。また、図10は、全体像を立体的に示したものである。

【0017】

ナノ結晶の形成過程を、まず $[001]$ 方位をもった図8について説明する。結晶化した部分(1)が球状に成長するが、その径が $20\sim40\text{ nm}\phi$ になったときに非晶質との界面に板状整合析出物をつくる(斜線部分)。次に、析出物と整合を保った新しい結晶粒が界面から核生成し、成長して結晶粒(2)となる。以後、この過程を繰り返す。Ti-Ni合金の高温相は体心立方格子 (b.c.c.) であり、板状析出物は $\{100\}$ 面上に生成するので、3つのバリエーションがあり、図8では、結晶粒(2)から(3)へ成長することもできる。このようにして、立体的にナノ結晶粒が増殖されていく。図8は、これを $[001]$ 方向から投影した図であり、図9は $[111]$ 方向から投影した図である。

【0018】

また図10は、このようなナノ結晶集合体を立体的に表したもので、大きな丸が個々のナノ結晶粒を示している。但し、分かり易くするために、各ナノ結晶粒は隣接ナノ結晶粒から離して描いてある。また板状整合析出物は、この図には描いてないが、これらは、隣り合うナノ結晶粒が接したところに存在している。

もちろんこの発明は以上の例によって何ら限定されるものではない。様々なナ

ノ結晶集合体を提供されることになる。

【0019】

【発明の効果】

以上詳しく説明したように、この発明によって、従来の技術では全く予想できなかった同一結晶方位のナノ結晶から構成されるナノ結晶集合体を提供される。

これにより、低廉な製造コストで、極めて強靱な材料の製造が可能になり、いわゆるスーパーメタルといわれる特性をも具現することが可能である。

【図面の簡単な説明】

【図1】

687Kで2時間焼鈍したときに形成される結晶粒の、図面に代わる通常電子顕微鏡の写真である。

【図2】

図1の一つの結晶粒が20～40 μ mのナノ結晶から構成されていることを示す、図面に代わる電子顕微鏡写真である。

【図3】

この発明の実施例としてのナノ結晶集合体に対して[111]bcc方位から電子線を入射した場合の、図面に代わる高分解能電子顕微鏡写真である。

【図4】

図3の白枠部分の拡大電子顕微鏡写真である。

【図5】

ナノ結晶集合体に対して[001]bcc方位から電子線を入射した場合の、図面に代わる高分解能電子顕微鏡写真である。

【図6】

図5の白枠部分の電子顕微鏡拡大写真である。

【図7】

隣接するナノ結晶の境界面に生じた析出物の原子配列を示した図である。

【図8】

同一方位を有するナノ結晶集合体の形成過程を示す模式図であり、[001]bcc方位から観察した図である。

【図9】

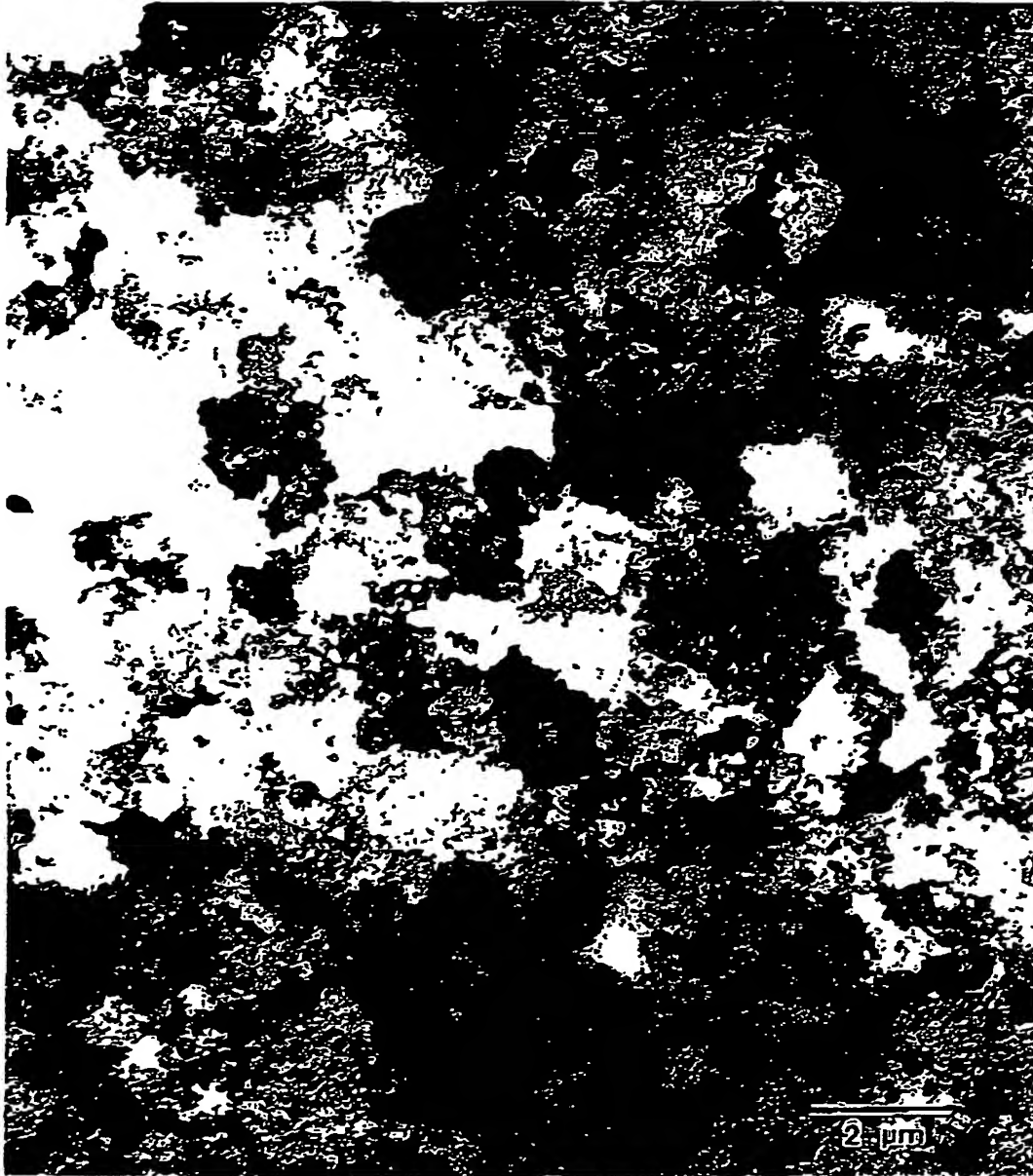
同一方位を有するナノ結晶集合体の形成過程を示す模式図であって、 $[111]$ bcc 方位から観察した図である。

【図10】

同一方位を有するナノ結晶集合体の形成過程を示す模式図であって、全体像を立体的に示した図である。

【書類名】 図面

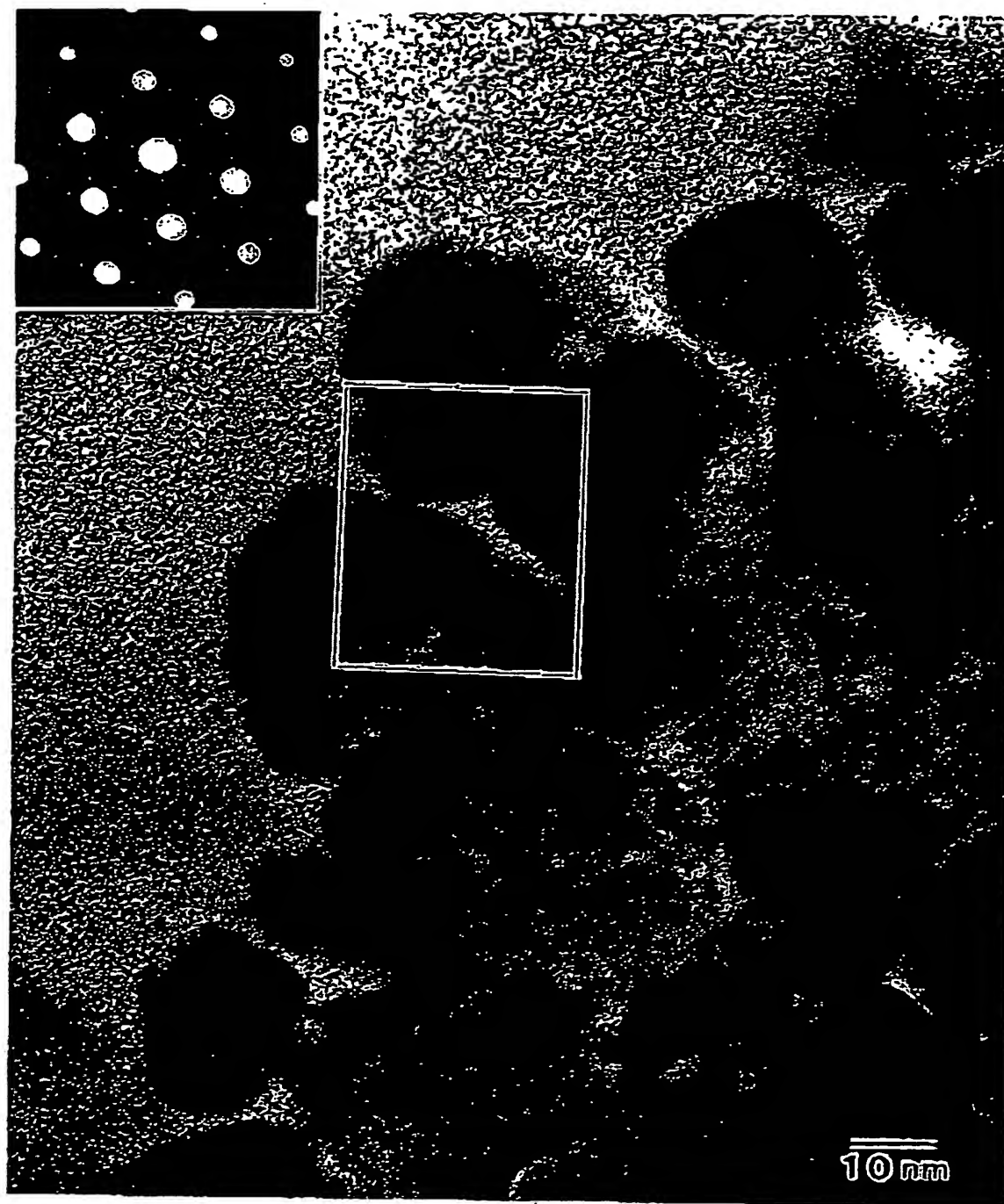
【図1】



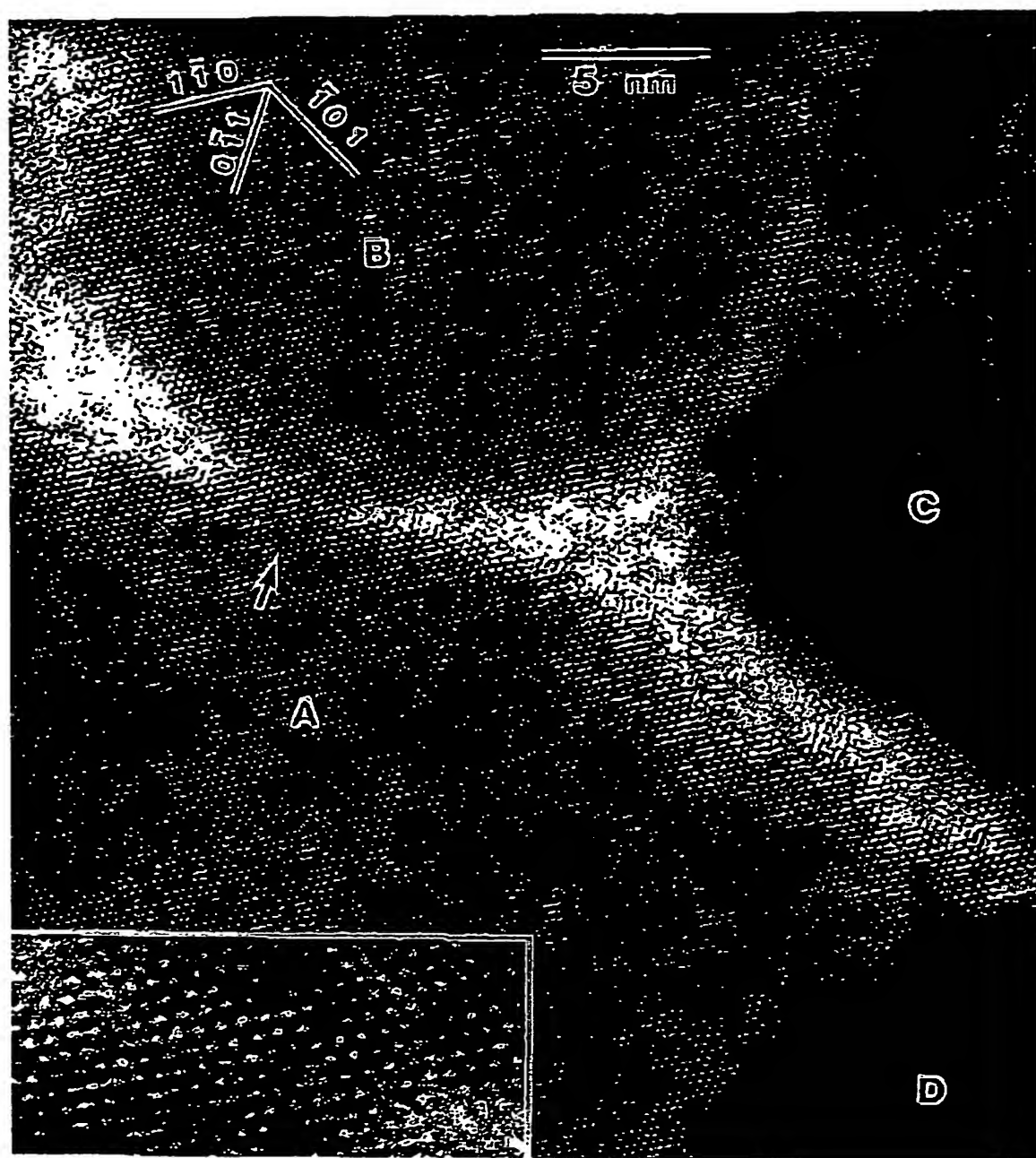
【図2】



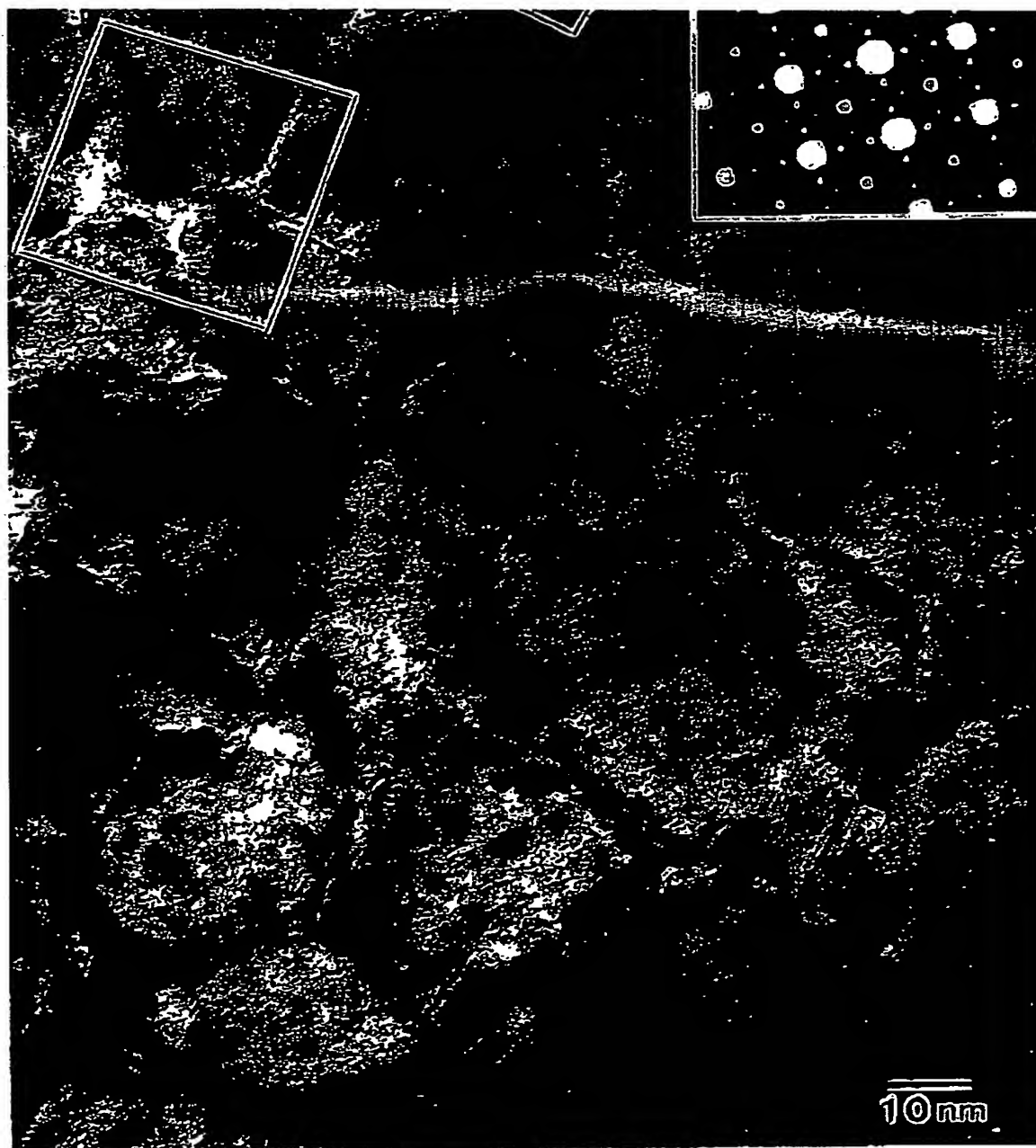
【図3】



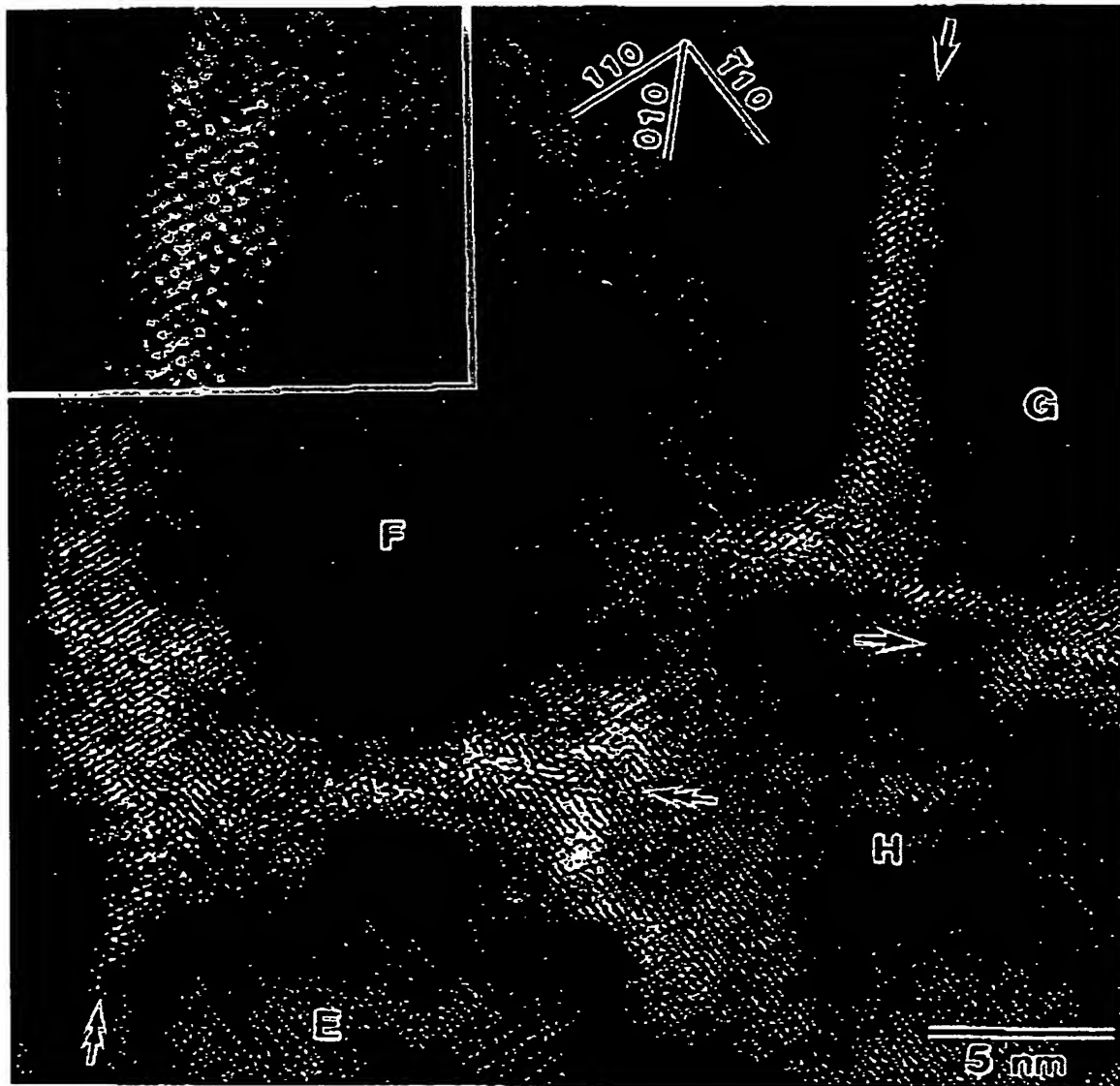
【図4】



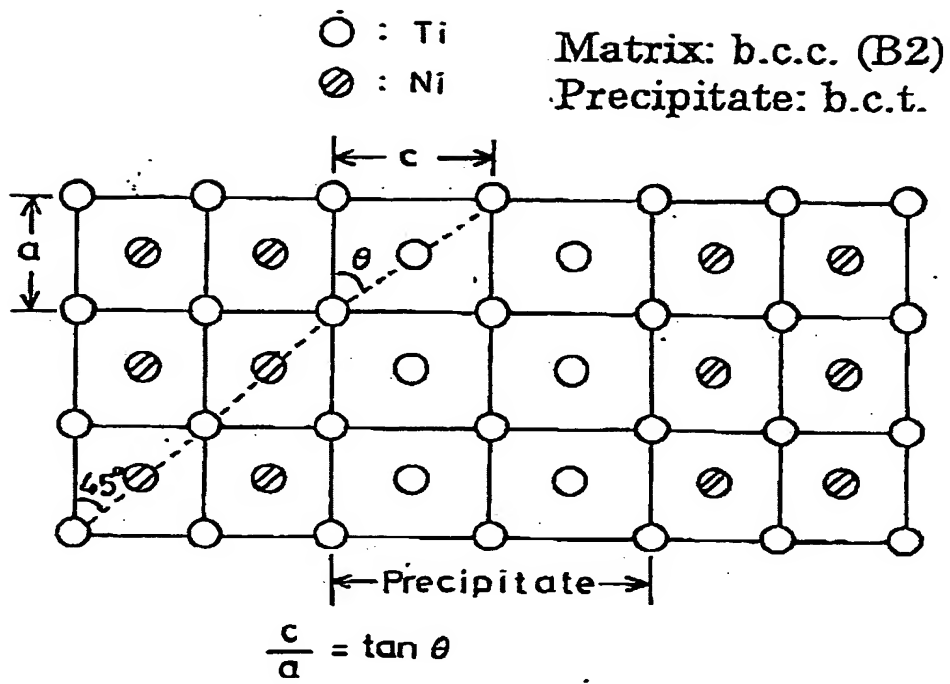
【図5】



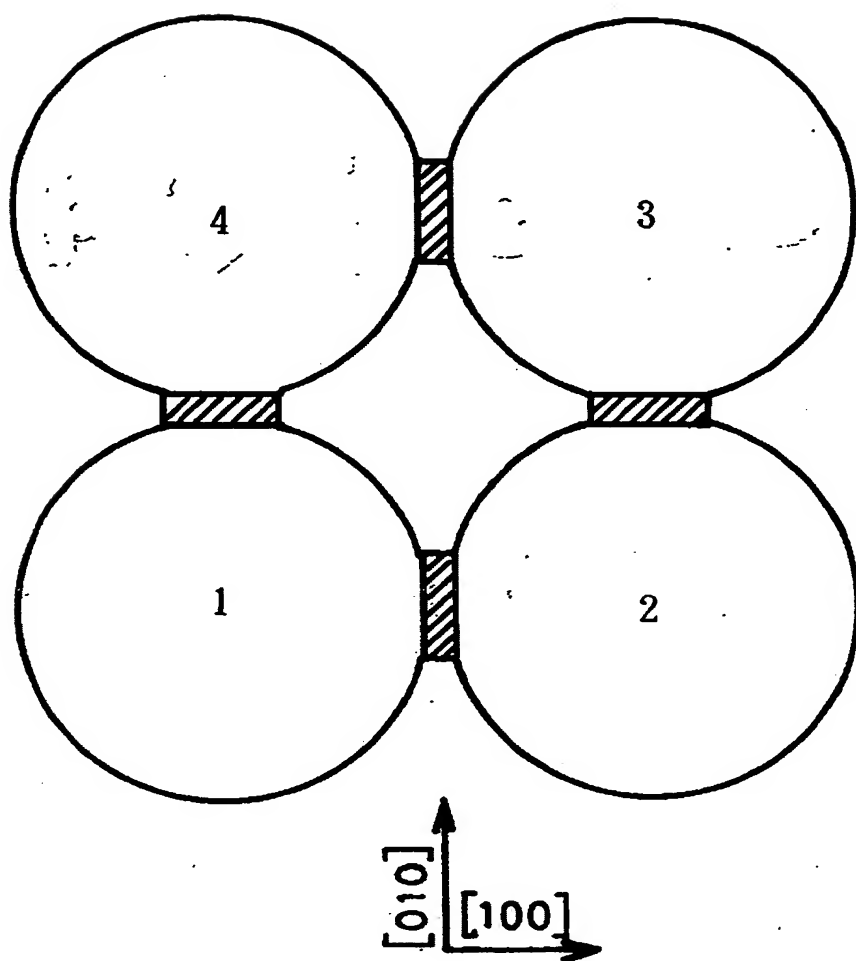
【图6】



【图 7】

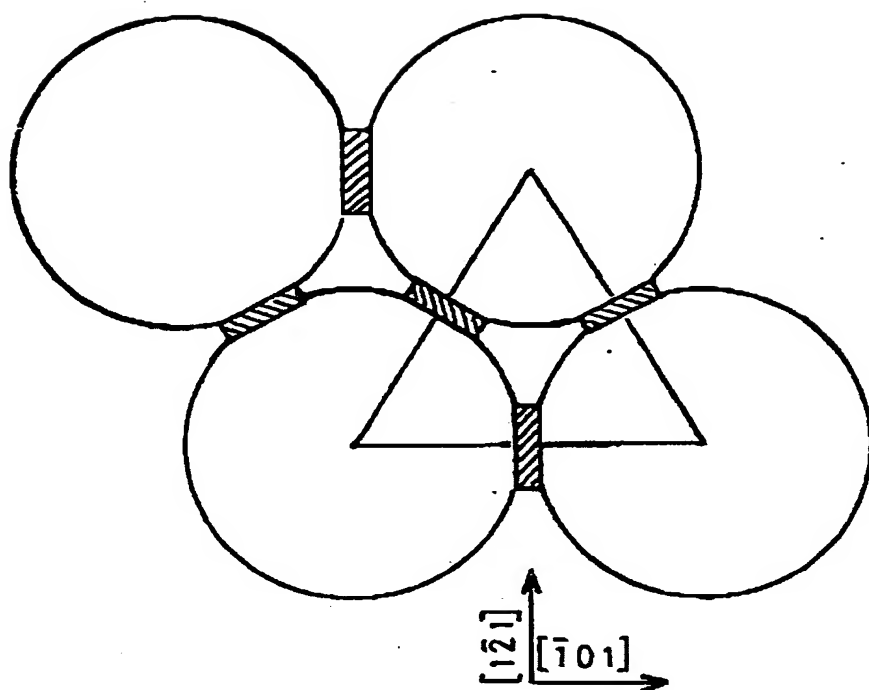


【図 8】



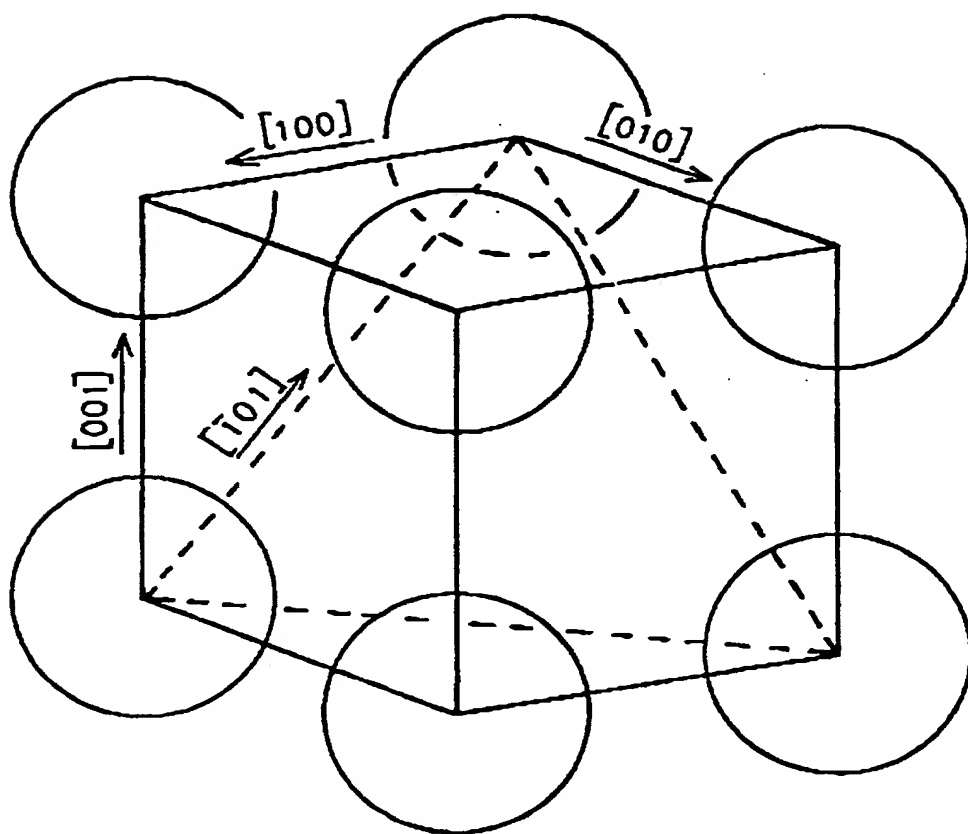
[001] orientation

【図9】



$[111]$ orientation

【図10】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 低廉な製造コストで、極めて強靱な材料の提供を可能にする。

【解決手段】 化学量論組成からずれた組成を有し、非晶質状態が形成され得る合金系において、ナノスケールの結晶が同一の結晶方位に配向された状態での集合体として存在する合金系ナノ結晶集合体。

【選択図】 なし

【書類名】 職権訂正データ
【訂正書類】 特許願

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】 申請人
【識別番号】 390002901
【住所又は居所】 茨城県つくば市千現一丁目2番1号
【氏名又は名称】 科学技術庁金属材料技術研究所長

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [390002901]

1. 変更年月日	1995年 8月 4日
[変更理由]	住所変更
住 所	茨城県つくば市千現一丁目2番1号
氏 名	科学技術庁金属材料技術研究所長